

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. März 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/024902 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 2/34,  
C10M 107/18, C11D 3/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10377

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. September 2002 (16.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 45 619.0 15. September 2001 (15.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MIHAN, Shahram**  
[IR/DE]; Rossinstr. 12, 67061 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ALPHA-OLEFIN TRIMERIZATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TRIMERISIERUNG VON ALPHA-OLEFINEN

(57) Abstract: The invention concerns a method for  $\alpha$ -olefin trimerization comprising a number of carbon atoms not less than 3, by transforming an  $\alpha$ -olefin or a hydrocarbon mixture containing  $\alpha$ -olefins, at temperatures ranging between 0 and 150 °C and pressures ranging between 1 and 200 bars, in the presence of a catalyst. Said method uses a catalyst capable of being produced from: a) a compound of formula  $RMX_3$ , wherein: R represents a cyclopentadienyl group whereof the hydrogen atoms can be partly or entirely substituted by identical or different alkyl groups and/or aryl groups, two substituents being capable of further forming a saturated or unsaturated hydrocarbon chain; M represents a titanium, zirconium or hafnium atom; and the groups X represent independently of one another extractable counter-ions; and b) at least an activating adjuvant. The invention further concerns the resulting trimers, alkanes capable of being produced with said trimers by hydrogenation, oxo-alcohols capable of being produced from said trimers, plasticizers and surfactants capable of being produced from said oxo-alcohols, as well as lubricants and fuel additives containing said trimers and/or said alkanes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -Olefins oder eines Kohlenwasserstoffgemisches welches  $\alpha$ -Olefine enthält bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Katalysators, bei dem man einen Katalysator verwendet, welcher erhältlich ist aus a) einer Verbindung  $RMX_3$ , in der R für eine Cyclopentadienylgruppe steht, deren Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen und/oder Arylgruppen substituiert sein können, wobei 2 Substituenten gemeinsam auch eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette bilden können, M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet, die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen, und b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff sowie die so erhältlichen Trimeren, die über die Trimeren durch Hydrierung zugänglichen Alkane, die aus den Trimeren erhältlichen Oxoalkohole, die aus diesen Oxoalkoholen erhältlichen Weichmacher und Tenside sowie Schmierstoffe und Kraftstoffadditive, welche die Trimeren und/oder die Alkane enthalten.



WO 03/024902 A1

## VERFAHREN ZUR TRIMERISIERUNG VON ALPHA-OLEFINEN

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -Olefins oder eines Kohlenwasserstoffgemisches welches  $\alpha$ -Olefine enthält bei Temperaturen von 0 bis 150°C und  
10 Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Katalysators.

Des Weiteren betrifft die Erfindung die so erhältlichen Trimeren, die über die Trimeren durch Hydrierung zugänglichen Alkane, die aus den Trimeren erhältlichen Oxoalkohole, die aus diesen Oxoalkoholen erhältlichen Weichmacher und Tenside sowie Schmierstoffe  
15 und Kraftstoffadditive, welche die Trimeren und/oder die Alkane enthalten.

Olefintrimere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Copolymere für Kunststoffe bzw. als Vorprodukte für Oxoalkohole, wobei letztere wiederum Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Ein weiteres Einsatzgebiet für solche Trimeren sind Schmierstoffe und Kraftstoffadditive. Im Produktverbund der chemischen Industrie  
20 sind damit Trimerisierungsverfahren ein zentraler Schritt von großtechnischen Olefinströmen, die etwa den Steamcrackern entstammen, zu Produkten des täglichen Bedarfs.

Aus Makromol. Chem., Rapid Communic. 1992, 13, 277 und Organometallics 1993, 12, 4473 ist bekannt, Ethen und Propen in Gegenwart des Katalysatorsystems aus  $B(C_6F_5)_3$  und  $Cp^*MR_3$  ( $Cp^* = C_5H_5$  or  $C_5Me_5$ ,  
30  $M = Ti$  oder  $Zr$ ,  $R = Me$  oder  $CH_2Ph$ ) zu polymerisieren.

Ferner ist aus Organometallics 1996, 15, 693, J. Organomet. Chem. 1997, 548, 23, Macromolecules 1995, 28, 8021 und J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1065 bekannt, das Katalysatorsystem aus  $\eta^5-C_5Me_5TiMe_3$  und  $B(C_6F_5)_3$  bei der Polymerisation von Olefinen und Styrol sowie von Isobuten einzusetzen.  
35

J. Organomet. Chem. 592 (1999), 84-94 lehrt die Verwendung von Komplexen vom Typ  $(\eta^5-C_5H_4R)TiCl_3$  mit  $R=CMe_2Ph$ ,  $CMe_2CH_2Ph$ ,  $SiMe_2Ph$ ,  $CHPh_2$ ,  $(\eta^5-C_5H_4CMe_2CH_2Ph)ZrCl_3 \cdot dme$  und  $(\eta^5-C_5H_4CHPh_2)Ti(CH_2Ph)_3$  bei der Polymerisation von Propen.  
40

In Macromolecules 2000, 33, 2807-2814 und Angew. Chem. 2000, 112, Nr. 23, 4519-4521 wird berichtet, dass das System  $[C_5Me_5TiMe_3]/B(C_6F_5)_3$  die Cotrimerisierung von zwei Ethen- mit ei-  
45

## 2

nem Styrolmolekül katalysiert, wohingegen die Trimerisierung eines  $\alpha$ -Olefins als solchem damit nicht gelingt.

Das Katalysatorsystem aus  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{TiMe}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  findet gemäß  
5 Macromolecules 1999, 32, 4491-4493 auch Verwendung bei der gezielten Herstellung butylverzweigter Polyethylene ausgehend von Ethen. Dabei wird 1-Hexen als Nebenprodukt beobachtet.

Aus Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 13, 2584-2587 ist bekannt, dass  
10  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\text{TiCl}_3]/\text{Methylalumoxan}$  ein Polymerisationskatalysator,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Phenyl})\text{TiCl}_3]/\text{Methylalumoxan}$  dagegen ein Katalysator für die Trimerisierung von Ethen zu 1-Hexen ist.

Die mit den bekannten Verfahren an  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr  
15 Kohlenstoffatomen erzielten Trimerisierungs-Ergebnisse können jedoch noch nicht befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher ein solches Verfahren zur selektiveren Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen als Aufgabe zugrunde.

20

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -Olefins oder eines Kohlenwasserstoffgemisches welches  $\alpha$ -Olefine enthält bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in  
25 Gegenwart eines Katalysators gefunden, bei dem man einen Katalysator verwendet, welcher erhältlich ist aus

a) einer Verbindung  $\text{RMX}_3$ , in der

30 R für eine Cyclopentadienylgruppe steht, deren Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen und/oder Arylgruppen substituiert sein können, wobei 2 Substituenten gemeinsam auch eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette bilden können,

35

M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet,

die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen, und

40

b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff

Des Weiteren wurden die so erhältlichen Trimeren, die über die Trimeren durch Hydrierung zugänglichen Alkane, die aus den Trimeren erhältlichen Oxoalkohole, die aus diesen Oxoalkoholen erhältlichen Weichmacher und Tenside sowie Schmierstoffe und Kraftstoff-

## 3

fadditive, welche die Trimeren und/oder die Alkane enthalten, gefunden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Trimere von  
5  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen in hohen Ausbeuten bei hoher Selektivität gewinnen.

Bevorzugte  $\alpha$ -Olefine mit 3, 4 oder mehr Kohlenstoffatomen sind geradkettige und verzweigte  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 22 und vorzugs-  
10 weise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind 1-Propen, 1-Penten, 1-Hexen und 1-Decen und ganz besonders bevorzugt 1-Buten.

Es können auch Gemische der  $\alpha$ -Olefine untereinander und/oder mit  
15 Alkanen eingesetzt werden. Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren  $\alpha$ -Olefin-Ströme ein, welche im Wesentlichen ein einziges  $\alpha$ -Olefin und daneben ein oder mehrere Alkane enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines einzigen  $\alpha$ -Olefins als solchem.

20

Als Gruppen R in den Verbindungen  $RMX_3$  sind Cyclopentadienylgruppen bevorzugt, die durch untereinander gleiche oder verschiedene durch untereinander gleiche oder verschiedene  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkylgruppen wie die Methylgruppe substituiert sein können sowie sol-  
25 che Cyclopentadienylgruppen, in denen 2, vorzugsweise benachbarte Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings durch eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette mit vorzugsweise 4 C-Atomen, wie in Indenyl und 1,2,3,4-Tetrahydroindenyl miteinander verbunden sind. Besonders bevorzugte Gruppen R sind die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Isopropylcyclopentadienylgruppe,  
30 die Tetramethylcyclopentadienylgruppe und ganz besonders bevorzugt die unsubstituierte Cyclopentadienylgruppe.

Bevorzugte Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren sind sol-  
35 che, in denen M für Titan steht.

Bevorzuge Gruppen X in den Verbindungen  $RMX_3$  sind:

- Halogen wie Fluor, Brom, Jod und vor allem Chlor,  
40
- Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat,
- 45 -  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Carboxy, vor allem 2-Ethylhexanoat,

## 4

- Alkyl-, Arylalkyl- und Arylgruppen wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, Phenyl, Benzyl,
- sperrige, nichtkoordinierende Anionen wie  $B(C_6F_5)_4^-$ .

## 5

Die Gruppen X wählt man insbesondere so aus, dass die sie enthaltenden Verbindung  $RMX_3$  eine gute Löslichkeit im gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel haben.

- 10 Besonders bevorzugte Gruppen X sind Chlor und Tosylat, insbesondere Chlor.

Neben den Verbindungen  $RMX_3$  kommen auch deren Komplexe mit schwach gebundenen neutralen Komplexliganden in Betracht, z.B. Komplexe

- 15 vom Typ  $[RML_3]X_3$  mit L beispielsweise in den Bedeutungen Tetrahydrofuran oder Triethylamin und X beispielsweise in den Bedeutungen Tetrafluoroborat, Hexafluoroantimonat oder Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

- 20 Hier und im Folgenden weisen Alkyl und Alkoxy in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 und speziell 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für Alkyl sind insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, n-Octyl, 2-Octyl und
- 25 2-Ethylhex-1-yl. Beispiele für Alkoxy sind insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy, n-Pentyloxy, n-Hexyloxy, 2-Hexyloxy, n-Heptyloxy, 2-Heptyloxy, n-Octyloxy, 2-Octyloxy und 2-Ethylhexyl-1-oxy.

- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Konzentration der Verbindung  $RMX_3$  normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-7}$  bis 1, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-6}$  bis 0,1 und insbesondere von  $1 \times 10^{-5}$  bis 0,01 mol pro kg der Reaktionsmischung.

- 35 Die Konzentration an Aktivatorverbindung liegt normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  bis 500, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-7}$  bis 10, insbesondere von  $5 \times 10^{-5}$  bis 2 und speziell bis 0,5 mol pro kg der Reaktionsmischung, im Falle des Alkylalumoxans gerechnet als mol Al/kg. Die Konzentration an Aktivatorverbindung optimiert der
- 40 Fachmann im Übrigen vor allem im Hinblick auf Verfahrensführung, verwendeten Reaktor und Reinheit der Einsatzstoffe. Es wurde beobachtet, dass die Menge an Metallalkyl bei größeren Ansätzen vergleichsweise anteilig kleiner ist als bei kleineren Ansätzen.

- 45 Als aktivierende Zusatzstoffe eignen sich beispielsweise Metallalkyle deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, weiterhin Alkylalumoxane, Borverbindun-

## 5

gen und Mischungen der vorgenannten Aktivatoren, beispielsweise Kombinationen von Metallalkylen, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, mit Borverbindungen und Kombinationen von Alkylalumoxanen mit Borverbindungen.

5

Das Molverhältnis von Metall M zu Aktivatorverbindung - im Falle von Alkylalumoxan das Molverhältnis von Aluminium zu Metall M - liegt üblicherweise im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 20000, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1000, insbesondere 1 : 200 bis 1 : 700 und  
10 speziell bis 1:500.

Unter den Metallalkylen, die als aktivierende Zusatzstoffe eingesetzt werden, sind die Aluminiumalkyle bevorzugt. Aluminiumalkyle, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy  
15 ersetzt sein können, sind beispielsweise Aluminiumalkyle der Formeln  $AlR_3$ ,  $AlR_2Hal$ ,  $AlRHal_2$ ,  $AlR_2OR'$ ,  $AlRHalOR'$  und  $Al_2R_3Hal_3$  und deren Gemische, in denen R und R' unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder eine geradekettige oder verzweigte  $C_3$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe stehen und in denen Hal für Fluor, Brom, Iod und vor  
20 allem Chlor steht, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tributylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumphenoxid, Ethylaluminiummethoxichlorid. Vorzugsweise werden Aluminiumalkyle vom Typ  $AlR_3$   
25 und  $AlRHal_2$  eingesetzt, wobei Triethylaluminium für sich allein sowie ein Gemisch von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besonders bevorzugt sind.

Alternativ zu Metallalkylen, deren Alkylgruppen teilweise durch  
30 Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, können auch Gemische aus den entsprechenden Metallalkylen und geeigneten Cokatalysatoren eingesetzt werden, aus denen sich die Metallalkyle, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, im Reaktor in situ bilden.

35

Als Cokatalysatoren eignen sich hierbei Alkylhalogenide, Alkylsiliciumhalogenide und lewissaure Metallhalogenide wie Zinntetrachlorid, Germaniumchlorid, Aluminiumtrichlorid und Titan-tetrachlorid. Bevorzugte Cokatalysatoren umfassen n-Butylchlorid, n-Butyl-  
40 liodid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylbromid, Zinntetrachlorid, Germaniumchlorid und vor allem n-Butylbromid.

In dem System aus Metallalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, und Cokatalysator liegen die beiden Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 3  
45 bis 30 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 15 : 1 vor.

## 6

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Menge der Verbindung  $\text{RMX}_3$  normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-7}$  bis 1, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-6}$  bis 0,1 und insbesondere von  $1 \times 10^{-5}$  bis 0,01 mol pro kg der Reaktionsmischung.

5

Die Menge des Metallalkyls, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, liegt normalerweise im Bereich von  $1 \times 10^{-8}$  bis 500, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-7}$  bis 10 und insbesondere von  $5 \times 10^{-5}$  bis 0,5 mol pro kg der Reaktionsmi-

10 schung.

Bevorzugte Trimerisierungskatalysatoren gemäß der Erfindung sind weiterhin solche, die als aktivierenden Zusatzstoff ein Alkylalumoxan enthalten.

15

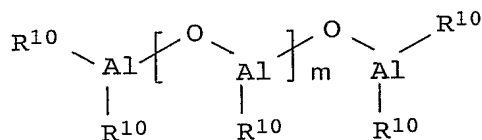
Geeignete Alkylalumoxane sind beispielsweise bekannt aus der DE-A 30 07 725, wobei ihre Strukturen weitgehend unaufgeklärt sind. Es handelt sich um Produkte der vorsichtigen partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylen (vgl. DE-A 30 07 725). Diese Produkte liegen

20 offenbar nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs IIa und IIb, die miteinander vermutlich im dynamischen Gleichgewicht stehen.

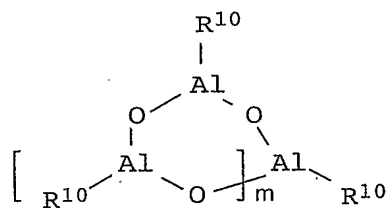
25

IIa

30



IIb



35 In den Formeln IIa und IIb sind die Gruppen  $\text{R}^{10}$  gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-  
40 tyl, i-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt ist Methyl. m ist eine ganze Zahl  
45 von 0 bis 40, bevorzugt von 0 bis 25 und besonders bevorzugt von 0 bis 22.

## 7

In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumoxane diskutiert (vgl. Organometallics 1996, 15, Seiten 2213-26; Macromol. Symp. 1995, 97, Seiten 15-25).

- 5 Ihre Wirksamkeit als aktivierender Zusatzstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von ihrer strukturellen Beschaffenheit.

- Die Konzentration an Alkylalumoxan liegt normalerweise im Bereich  
10 von  $1 \times 10^{-8}$  bis 500, vorzugsweise von  $1 \times 10^{-7}$  bis 10 und insbesondere von  $5 \times 10^{-5}$  bis 2 und speziell bis 0,5 mol pro kg der Reaktionsmischung. Das Verhältnis von Verbindung  $\text{RMX}_3$  zum aktivierenden Alkylalumoxan beträgt in der Regel 1 : 10 bis 1 : 20000, bevorzugt 1 : 50 bis 1 : 1000, insbesondere 1 : 200 bis 1 : 700  
15 und speziell bis 1:500, gerechnet als Molverhältnis von Metall M zu Aluminium.

- Beispiele für als Aktivatoren geeignete Borverbindungen sind Triarylborane und Salze von Tetrakisarylboraten, vorzugsweise  
20 solche mit elektronenziehenden Arylresten. Hierbei steht Aryl vorzugsweise für carboncyclisches Aryl wie insbesondere Phenyl, das vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 elektronenziehende Substituenten wie Fluor und Perfluoralkyl wie Trifluormethyl (bzw. Perfluormethyl) aufweist. Als Gegenionen für die Borate sind insbesondere  
25 tertiäre und quartäre Ammoniumionen wie Dibutylammonium und N,N-Dimethylanilinium, sowie das Trityliumion ( $= [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+$ ) bevorzugt. Beispiele für bevorzugte elektronenziehende Arylreste sind Pentafluorphenyl und 3,5-Bis(perfluormethyl)phenyl. Beispiele für besonders bevorzugte Borverbindungen mit elektronen-  
30 ziehenden Resten sind Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat sowie Tritylium-tetra-  
35 kispentafluorphenylborat). Diese Borverbindungen sind aus EP-A 468 537 sowie EP-A 426 638 bekannt. Bevorzugt sind Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und vor allem Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat.

- 40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man einen Trimerisierungskatalysator, der als aktivierenden Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, und/oder min-  
45 destens ein Alkylalumoxan enthält.



## 8

In diesen Ausführungsformen eignen sich insbesondere die vorgenannten Borverbindungen mit elektronenziehenden Resten (z.B. Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat sowie Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat). Diese Borverbindungen sind aus EP-A 468 537 sowie EP-A 426 638 bekannt. Bevorzugt sind Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und vor allem Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat.

Die verwendete Menge der aktivierenden Borverbindung ist abhängig von deren Natur. Das Molverhältnis von Verbindung  $\text{RMX}_3$  zur aktivierenden Borverbindung beträgt in der Regel 1 : 1 bis 1 : 50, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 10. Bezüglich der Konzentration von  $\text{RMX}_3$  und Metallalkyl bzw. Alkylalumoxan sowie bezüglich des Molverhältnisses von  $\text{RMX}_3$  zu Metallalkyl bzw. Alkylalumoxan gilt das oben Gesagte.

20

Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, sowie als Alkylalumoxan eignen sich die weiter oben angeführten Vertreter dieser Stoffklassen in den dort angegebenen Mengen bezogen auf die Verbindung

25  $\text{RMX}_3$ .

Die Herstellung der Katalysatoren ist im Übrigen allgemein bekannt (vgl. Organometallics 1989, 8, 476 und in Macromolecules 2000, 33, Seite 2813 unter "Experimental Section" zitierte Literatur) und bedarf daher keiner weiteren Erläuterungen. Die Katalysatoren sind auch teilweise kommerziell erhältlich (beispielsweise bei Fa. Aldrich).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel in einem Lösungsmittel durchgeführt. Vorzugsweise handelt es sich um aprotische Lösungsmittel. Insbesondere weisen die Lösungsmittel keine oder nur äußerst geringe Wasser und/oder Alkoholsuren auf. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen geradkettige, verzweigte oder alicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin, geradkettige oder verzweigte halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin und die unter den Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte eingesetzt werden. Geeignet sind auch Gemische der vorgenannten Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungs-

## 9

mittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe und Mischungen aprotischer Lösungsmittel, die überwiegend, d.h. zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und insbesondere zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% aus Toluol bestehen.

Geeignete Lösungsmittel, insbesondere bei der Verwendung eines Trimerisierungskatalysators, umfassend  $\text{RMX}_3$  und Alkylalumoxan, sind aprotische Lösungsmittel, z.B. die oben als Lösungsmittel angeführten aliphatischen und insbesondere die aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem Toluol und Mischungen aprotischer Lösungsmittel, die zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und insbesondere zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% Toluol bestehen.

Geeignete Lösungsmittel bei Verwendung eines Trimerisierungskatalysator, der als aktivierenden Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, umfasst, sind aprotische Lösungsmittel, z.B. die weiter oben angeführten als Lösungsmittel angeführten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem Toluol und die Mischungen, die zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und insbesondere zu mehr als 50 Vol.-% und insbesondere zu mehr als 90 Vol.-% Toluol enthalten.

Insbesondere wegen der Hydrolyseneigung vor allem der Metallalkyle und insbesondere der Aluminiumverbindungen und gegebenenfalls der Cokatalysatoren ist die Trimerisierung in der Regel unter weitestgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchzuführen. Dabei kommen an sich bekannte Arbeitstechniken zur Anwendung. Vorzugsweise arbeitet man mit ausgeheizten Apparaturen und unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter den Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, zweckmäßigerweise Stickstoff oder Argon verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende  $\alpha$ -Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

Die Trimerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 1 bis 120 und insbesondere bei 20 bis 110°C durchgeführt. Der Druck liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 120 bar. Der Druck wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vorliegt. Weiterhin kann der Fachmann mit wenigen routinemäßig durchgeführten Versuchen bei Temperaturen und Drücken in den angegebenen Be-

## 10

reichen und durch Einstellen einer jeweils angepassten Wärmeabfuhr leicht eine optimale Produktivität einstellen.

Bei  $\alpha$ -Olefinen, die bei der Reaktionstemperatur gasförmig vorliegen, kann man die Reaktion sowohl drucklos als auch unter erhöhtem Druck betreiben. Bei der drucklosen Durchführung wird man üblicherweise das  $\alpha$ -Olefin durch eine Lösung des Katalysator in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise unter Durchmischen, leiten. Bei der Variante unter Druck wird man vorzugsweise einen Druck anwenden, bei dem das in kondensierter, d.h. flüssiger Phase vorliegt. Es hat sich häufig als vorteilhaft erwiesen, zur Einstellung des Drucks zusätzlich noch ein Inertgas wie Stickstoff zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei im technischen Maßstab der kontinuierlichen Fahrweise der Vorzug gegeben wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Reaktionsführung sind dem Fachmann geläufig, etwa aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, Seite 743 ff.; druckfeste Reaktoren sind dort auf Seite 769 ff. beschrieben.

Die übrigen Randbedingungen des Trimerisierungsverfahrens stellt der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens ein (vgl.dazu etwa die DE-A 196 07 888).

Für die Katalysatordesaktivierung bei Umsetzungsende eignen sich beispielsweise Wasser und Monoalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diesen Substanzen Mineralsäuren zugesetzt werden können sowie polare Stoffe, welche gängige Inhibitoren für Übergangsmetall-Katalysatoren sind wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlenstoffdisulfid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt.

Um einen hohen Gesamtumsatz zu erreichen, kann unumgesetztes  $\alpha$ -Olefin zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trimeren eignen sich in besonderem Maße zur Herstellung von Monoalkoholen für Weichmacher und Tenside. Dazu unterwirft man die Trimeren zweckmäßigerweise der Hydroformylierung, bei der Gemische der um ein Kohlenstoffatom kettenverlängerten Aldehyde und Alkohole entstehen, welche anschließend zu den gewünschten Alkoholen hydriert

## 11

werden. Die Durchführung der Hydroformylierung und Hydrierung sind dem Fachmann an sich bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterungen. (vgl. z.B. Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A 104 (1995) Seiten 17-85).

5

Ferner können die Trimeren nach an sich bekannten Verfahren zu den entsprechenden Alkanen hydriert werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

10

Beispiele 1 bis 9

Cyclopentadienyltitantrichlorid ("CpTiCl<sub>3</sub>") wurde in über Natriummetall getrocknetem Toluol bei 40°C gelöst. Zu der so erhaltenen  
15 Lösung wurde Methylalumoxan ("MAO", von Firma Witco) in Form einer 4,75-molaren Lösung in Toluol zugesetzt (bezüglich der Mitverwendung von Borat vergleiche die Fußnote 2 zu Tabelle 1, s.u.). In die entstandene Lösung wurde über die Zeitdauer von 60 min bei der Temperatur T ein Überschuss des jeweiligen  $\alpha$ -Olefins  
20 zudosiert. Danach wurde eine Mischung aus 15 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Methanol zugegeben und 15 min gerührt. Danach wurden weitere 250 ml Methanol zugesetzt und die Mischung gerührt. Anschließend wurde vom ausgefallenen Polymer filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat ge-  
25 trocknet. Die Zusammensetzung des Filtrats wurde mittels quantitativer Gaschromatographie ermittelt.

Die folgende Tabelle 1 gibt die verwendeten Stoffe, die zugehörigen Stoffmengen sowie die wesentlichen Reaktionsparameter und  
30 Versuchsergebnisse wieder.

35

40

45

Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 1-10

Bsp.	Monomer	Menge Toluol [ml]	Menge CpTiCl <sub>3</sub>		Atomverhältnis Ti : Al : B	T [°C]
			[mg]	( $\mu$ mol)		
1 (Vergleich)	Ethen	250	54,3	247,6	1 : 500 : -	40
2	1-Buten	250	44,1	201,1	1 : 100 : -	40
3	1-Buten	500 <sup>1)</sup>	47,6	217,1	1 : 300 : -	40
4	1-Buten	250 <sup>1)</sup>	48,2	219,8	1 : 500 : -	20
5	1-Buten	250	52,1	237,6	1 : 500 : -	40
6	1-Buten	250	55,0	250,8	1 : 1000 : -	40
7	1-Buten	250 <sup>2)</sup>	32,6	148,6	1 : 50 : 1,3	40
8	1-Hexen	250	49,3	224,8	1 : 500 : -	40
9	1-Decen	250	56,1	255,8	1 : 500 : -	40

- 1) CpTiCl<sub>3</sub> wurde in 50 ml Toluol gelöst, dann wurde MAO und danach die Restmenge Toluol zugegeben
- 2) CpTiCl<sub>3</sub>, Dimethylanilinium(tetrakis)pentafluorophenylborat und Toluol wurden bei 75°C vereinigt, dann wurde bei 40°C Triethylaluminium zugesetzt

Fortsetzung 1 zu Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 1-10

Bsp.	Produkte										
	<C <sub>10</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>30</sub>	Polymer		
1	C <sub>6</sub> : 1,04	0,4	-	-	-	-	-	-	1,1		
2	-	-	0,89	-	0,06	-	-	-	-		
3	-	-	2,71	-	0,07	-	-	-	-		
4	-	-	3,62	0,19	0,04	0,04	-	-	-		
5	-	-	4,25	0,11	-	-	-	-	-		
6	-	-	7,61	-	0,29	-	0,05	-	-		
7	-	-	0,2	-	0,03	-	-	-	-		
8	-	-	1,46	-	-	0,86	-	-	-		
9	-	-	-	-	-	-	-	0,94	-		

Fortsetzung 2 zu Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 1-10

Bsp.	Aktivität des verwendeten Katalysators [kg/(mol Ti)*h)]									gesamt
	<C <sub>10</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub>	Polymer		
1	C <sub>6</sub> : 4,2	1,6	-	-	-	-	-	4,4	10,2	
2	-	-	4,43	-	0,3	-	-	-	4,73	
3	-	-	12,5	-	0,32	-	-	-	12,82	
4	-	-	16,5	0,86	0,18	0,18	-	-	17,72	
5	-	-	17,9	0,46	-	-	-	-	18,36	
6	-	-	30,3	-	1,16	-	0,2	-	31,66	
7	-	-	1,35	-	0,2	-	-	-	1,55	
8	-	-	6,49	-	-	3,83	-	-	10,32	
9	-	-	-	-	-	-	3,7	-	3,7	

## 15

## Beispiel 10

Ein mit Argon gespülter Autoklav wurde im Vakuum 60 min bei 140°C  
5 ausgeheizt. Hierin legte man unter Argon-Atmosphäre eine Lösung  
von 11,4 mg  $\text{CpTiCl}_3$  in 5 ml wasserfreiem Toluol (erhältlich von  
Aldrich) vor und gab dann 6,4 g einer 30 Gew.-% Lösung von Methy-  
lalumoxan in Toluol zu. Anschließend gab man in den Autoklaven  
über eine Schleuse 10 g 1-Buten und stellte mit Stickstoff einen  
10 Druck von 10 bar ein und erwärmte auf 40°C. Nach einer Stunde  
kühlte man ab, entspannte den Autoklaven auf Normaldruck und gab  
1,14 g Octan zur Reaktionsmischung. Unter Kühlung mit einem Eis-  
bad gab man zur Desaktivierung 5 ml einer 5 gew.-% wässrigen  
Salzsäure zu. Die organische Phase wurde in üblicher Weise ga-  
15 schromatographisch untersucht. Es wurden Dodecene (Isomere) in  
einer Selektivität von 86 % mit einer Produktivität von 0.75 kg  
C12-Isomere pro g Titan gebildet.

## Beispiel 11

20 Analog Beispiel 10 wurde eine Oligomerisierung von 1-Buten durch-  
geführt wobei man anstelle von  $\text{CpTiCl}_3$  14.4 mg Pentamethylcyclo-  
pentadienyltitantrichlorid einsetzte. Es wurden Dodecene (Iso-  
mere) in einer Selektivität von 81 % mit einer Produktivität von  
25 0.26 kg C12-Isomere pro g Titan gebildet.

## Beispiel 12

Analog Beispiel 10 wurde eine Oligomerisierung von 1-Buten durch-  
30 geführt wobei man anstelle von  $\text{CpTiCl}_3$  6,6 mg Isopropylcyclopenta-  
dienyltitantrichlorid einsetzte. Abweichend von Beispiel 10 wur-  
den 1.93 g 30 gew.-%ige Methylalumoxan-Lösung und 20 ml 1-Buten  
eingesetzt und die Reaktion bei 60°C durchgeführt. Es wurden Dode-  
cene (Isomere) in einer Selektivität von 78 % mit einer Produkti-  
35 vität von 0.76 kg C12-Isomere pro g Titan gebildet.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Trimerisierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines  $\alpha$ -Olefins oder eines Kohlenwasserstoffgemisches welches  $\alpha$ -Olefine enthält bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator verwendet, welcher erhältlich ist aus
- a) einer Verbindung  $RMX_3$ , in der
- R für eine Cyclopentadienylgruppe steht, deren Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen und/oder Arylgruppen substituiert sein können, wobei 2 Substituenten gemeinsam auch eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette bilden können,
- M Titan, Zirkonium oder Hafnium bedeutet,
- die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen, und
- b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als aktivierenden Zusatzstoff mindestens ein Metallalkyl verwendet, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als aktivierenden Zusatzstoff ein Aluminiumalkyl verwendet, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als aktivierenden Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung in Kombination mit mindestens ein Metallalkyl verwendet, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aktivierende Zusatzstoff mindestens ein Alkylalumoxan umfasst.

## 17

6. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aktivierende Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung und mindestens ein Alkylalumoxan umfasst.
- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein  $\alpha$ -Olefin einsetzt, welches praktisch frei ist von sonstigen Olefinen.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X für Chlor steht.
- 10 9. Trimere von  $\alpha$ -Olefinen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 15 10. Oxoalkohole, erhältlich durch an sich bekannte Hydroformylierung der Trimeren gemäß Anspruch 9.
11. Weichmacher und Tenside, erhältlich aus den Oxoalkohlen gemäß Anspruch 10.
- 20 12. Alkane, erhältlich durch Hydrierung der Trimeren gemäß Anspruch 9.
13. Schmierstoffe, welche die Trimeren nach Anspruch 8 und/oder die Alkane nach Anspruch 12 enthalten.
- 25 14. Kraftstoffadditive, welche die Trimeren nach Anspruch 9 und/oder die Alkane nach Anspruch 12 enthalten.

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II      onal Application No  
PCT/EP 02/10377

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7    C07C2/34      C10M107/18    C11D3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7    C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 562 258 A (BASF AG) 29 September 1993 (1993-09-29) example 1 ---	1-3, 5, 7, 8
Y	EP 0 366 212 A (SHELL INT RESEARCH) 2 May 1990 (1990-05-02) Seite 3, Zeile 19-25; Beispiel 1 ---	1-3, 5, 7, 8
X	EP 0 268 214 A (IDEMITSU KOSAN CO) 25 May 1988 (1988-05-25) example 19 ---	9
P, X	WO 01 96508 A (BASF AG ;MAAS HEIKO (DE); TROPSCH JUERGEN (DE)) 20 December 2001 (2001-12-20) Beispiele 3, 3A-C --- -/-	9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 2002

Date of mailing of the international search report

30/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I International Application No  
PCT/EP 02/10377

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 576 898 A (BLAKE EDWARD S ET AL) 27 April 1971 (1971-04-27) column 1, line 35 -column 2, line 41; examples 28-36 -----	12,13
X	FR 2 488 259 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 12 February 1982 (1982-02-12) page 18, line 1-4; example 18 -----	13,14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I International Application No  
PCT/EP 02/10377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0562258	A	29-09-1993	DE 4205932 A1	02-09-1993
			DE 59302486 D1	13-06-1996
			EP 0562258 A2	29-09-1993
			JP 6065110 A	08-03-1994
			US 5321189 A	14-06-1994
EP 0366212	A	02-05-1990	US 5043515 A	27-08-1991
			CA 2000182 A1	27-04-1990
			DE 68904522 D1	04-03-1993
			DE 68904522 T2	13-05-1993
			EP 0366212 A1	02-05-1990
			JP 2169526 A	29-06-1990
			JP 2664498 B2	15-10-1997
EP 0268214	A	25-05-1988	DE 3772331 D1	26-09-1991
			EP 0268214 A1	25-05-1988
			JP 2732346 B2	30-03-1998
			JP 8109214 A	30-04-1996
			JP 1207248 A	21-08-1989
			JP 4057651 B	14-09-1992
			US 4814540 A	21-03-1989
WO 0196508	A	20-12-2001	DE 10029692 A1	20-12-2001
			DE 10029693 A1	20-12-2001
			AU 8183301 A	24-12-2001
			WO 0196508 A1	20-12-2001
US 3576898	A	27-04-1971	GB 961903 A	24-06-1964
FR 2488259	A	12-02-1982	FR 2488259 A1	12-02-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/10377

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C2/34 C10M107/18 C11D3/20

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 562 258 A (BASF AG) 29. September 1993 (1993-09-29) Beispiel 1 ----	1-3,5,7, 8
Y	EP 0 366 212 A (SHELL INT RESEARCH) 2. Mai 1990 (1990-05-02) Seite 3, Zeile 19-25; Beispiel 1 ----	1-3,5,7, 8
X	EP 0 268 214 A (IDEMITSU KOSAN CO) 25. Mai 1988 (1988-05-25) Beispiel 19 ----	9
P,X	WO 01 96508 A (BASF AG ;MAAS HEIKO (DE); TROPSCH JUERGEN (DE)) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) Beispiele 3, 3A-C ----- -/--	9-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, 0

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ionales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10377

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 576 898 A (BLAKE EDWARD S ET AL) 27. April 1971 (1971-04-27) Spalte 1, Zeile 35 -Spalte 2, Zeile 41; Beispiele 28-36 -----	12,13
X	FR 2 488 259 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 12. Februar 1982 (1982-02-12) Seite 18, Zeile 1-4; Beispiel 18 -----	13,14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffi

die zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10377

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0562258	A	29-09-1993	DE 4205932 A1	02-09-1993
			DE 59302486 D1	13-06-1996
			EP 0562258 A2	29-09-1993
			JP 6065110 A	08-03-1994
			US 5321189 A	14-06-1994
EP 0366212	A	02-05-1990	US 5043515 A	27-08-1991
			CA 2000182 A1	27-04-1990
			DE 68904522 D1	04-03-1993
			DE 68904522 T2	13-05-1993
			EP 0366212 A1	02-05-1990
			JP 2169526 A	29-06-1990
			JP 2664498 B2	15-10-1997
EP 0268214	A	25-05-1988	DE 3772331 D1	26-09-1991
			EP 0268214 A1	25-05-1988
			JP 2732346 B2	30-03-1998
			JP 8109214 A	30-04-1996
			JP 1207248 A	21-08-1989
			JP 4057651 B	14-09-1992
			US 4814540 A	21-03-1989
WO 0196508	A	20-12-2001	DE 10029692 A1	20-12-2001
			DE 10029693 A1	20-12-2001
			AU 8183301 A	24-12-2001
			WO 0196508 A1	20-12-2001
US 3576898	A	27-04-1971	GB 961903 A	24-06-1964
FR 2488259	A	12-02-1982	FR 2488259 A1	12-02-1982